Patent
Attorney's Docket No. 018775-878

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of	)	
	)	
Yoshihiro MIKURIYA et al.	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
	)	
Filed: September 30, 2003	)	Confirmation No.: Unassigned
	)	
For: TONER COMPOSITION	)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-295998
Filed: October 9, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: September 30, 2003

By: David Deerstein, Reg. No. 34,456
for: Platon N. Mandros
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

(05/03)

538008
161

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月　９日

出願番号
Application Number: 特願２００２－２９５９９８

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－２９５９９８]

出願人
Applicant(s): ミノルタ株式会社

２００３年　８月　７日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３０６３４９４

【書類名】　特許願
【整理番号】　184907
【提出日】　平成14年10月 9日
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　G03G 9/08
【発明者】
【住所又は居所】　大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
【氏名】　御厨　義博
【発明者】
【住所又は居所】　大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
【氏名】　安野　政裕
【発明者】
【住所又は居所】　東京都港区高輪二丁目１６番２９号　丸高高輪ビル　エフ・アンド・エム・イメージング・テクノロジー株式会社内
【氏名】　黒瀬　克宣
【発明者】
【住所又は居所】　東京都港区高輪二丁目１６番２９号　丸高高輪ビル　エフ・アンド・エム・イメージング・テクノロジー株式会社内
【氏名】　井上　雅偉
【特許出願人】
【識別番号】　000006079
【住所又は居所】　大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル
【氏名又は名称】　ミノルタ株式会社

【代理人】

【識別番号】　100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】　青山　葆

【選任した代理人】

【識別番号】　100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】　河宮　治

【選任した代理人】

【識別番号】　100103115

【弁理士】

【氏名又は名称】　北原　康廣

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　013262

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　0113154

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　トナー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項１】　ポリエステル系樹脂からなるバインダー樹脂、ワックス、α-オレフィン－無水マレイン酸共重合体－無水マレイン酸モノエステルの共重合物、および着色剤を含有してなり、共重合物中の無水マレイン酸の含有量が5～15重量％であることを特徴とするトナー組成物。

【請求項２】　共重合物が、α-オレフィンと無水マレイン酸との共重合体に無水マレイン酸モノエステルを導入してなるグラフト共重合物である請求項１記載のトナー組成物。

【請求項３】　ワックスが２種類のポリオレフィンで構成されている請求項１または２に記載のトナー組成物。

【請求項４】　ワックスが融点70～100℃の低融点ワックスと融点120～150℃の高融点ワックスからなり、低融点ワックスがバインダー樹脂の合成時に内添されている請求項1～3のいずれかに記載のトナー組成物。

【請求項５】　ワックスの合計含有量がバインダー樹脂100重量部に対して5～15重量部である請求項1～4のいずれかに記載のトナー組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成された静電潜像を現像するためのトナー、特に定着装置にオイルを必要としないトナーに関する。また本発明はワックスが比較的大径に均一分散された少なくともバインダー樹脂、ワックスおよびワックス分散剤からなる粉砕型トナー組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来トナーの定着方式として加熱ロール方式が広く採用されている。加熱ロール方式においてトナー像は加熱溶融状態で加熱ロール表面と圧接触する。このため、トナー像の一部が加熱ロール表面に付着して転移し、次の被定着シート上に

汚れを生じさせる現象、いわゆるオフセット現象の防止が課題となっている。またこの加熱ロール方式では、ロール部に分離爪等の分離機構を設けて、紙等の被定着シートがロール部を通過した後ロールに巻きつく分離不良を防止している。しかしながら複写機/プリンターの高速化によってストレスが増加する場合や被定着シート先端部にソリッド等がある場合は、分離不良や分離爪傷が発生するという問題が生じる。

【０００３】

このため、トナー中にポリプロピレン及びポリエチレン等のワックスを含有させることにより加熱溶融時のトナーの離型性を向上させる方法や加熱ロール表面をフッ素系樹脂等の分離性の優れた樹脂で被覆する方法が提案されている。しかしながら、ポリプロピレン及びポリエチレン等のワックスは、トナー製造で使用されるような比較的極性の強いポリエステル樹脂との相溶性が悪く、ワックスが均一に分散されにくいことが問題となっている。このような問題を解決する為に、分子末端に極性基を有する酸価型ポリオレフィンワックス等の変性ワックスを使用して、ポリエステル樹脂とワックスの相溶性を改善し、ワックスの分散性を向上させる技術が提案されている。しかしながら、そのような技術ではワックスの分散性は向上するものの、変性ワックスは未変性物と比較して溶融粘度が高くなる為にワックス本来の機能である離型性が低下し、再びオフセット現象が生じる問題がある。

【０００４】

耐オフセット性および分離性についての問題は、特に、フルカラートナーにおいて顕著である。すなわち、フルカラートナーは黒トナーと比較して定着加熱時の熱溶融性をより高め、かつ低粘度化し、光沢や透明性、色再現性を得る必要がある。しかしながら、このような要求特性を達成する樹脂を用いたフルカラートナーは、熱溶融時の分子間凝集力が低下しやすくなる為、定着ローラ通過時に加熱ローラへのトナー付着性が増して、分離不良、高温オフセットが発生する。この分離不良、高温オフセットを防止するために、定着ローラにオイルを塗布して、定着ローラへのトナーの付着性を低減することが行われている。しかしながら、オイル塗布機構の設置によるコストの増大や装置の大型化が問題となっている

。

【０００５】

そこで、ワックスを添加剤によってトナー中に良好に分散させる試みがなされている。例えば、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有するトナー（例えば、特許文献１）、スチレン系モノマーを用いて合成された共重合体とポリオレフインとを有するワックス分散助剤を含有するトナー（例えば、特許文献２）、ワックス分散剤としてアルキレングリシジルメタクリレートを使用したトナー（例えば、特許文献３）、ワックス分散剤としてエチレン及びエチレンオキサイドのブロックポリマー（例えば、ユニソックス550（ペトロライト社製））および／またはポリエチレン又はポリプロピレンとプロピレンオキサイド、アクリル酸、カプロラクトン、カプロラクタム、アルキルオキサゾリン又は塩化ビニルとのブロックコポリマー；ポリエチレンブロックポリエステル；ポリエチレンブロックポリ塩化ビニル；ポリエチレンブロックポリフッ化ビニリデンを使用したトナー（例えば、特許文献４）が報告されている。

【０００６】

しかしながら、上記トナーにおいてワックスの総添加量は約4％前後であり、またワックス分散径はかなり小さくなるため、定着瞬時におけるワックスの染み出し速度が遅くなり、結果として定着ローラーにオイルを塗布しないオイルレス定着システムにおいて紙との分離性を充分に満足することができなかった。さらには、ワックスを少し増量しただけで、ワックスが比較的容易に遊離するため、クリーニング性が低下して画像上にスジ、ムラ、ブラックスポット（BS）およびフィルミングが発生し、画質に問題が生じた。また耐熱保管性が低下してトナー凝集が容易に起こった。また得られる画像の光沢度が低下した。

【０００７】

【特許文献１】

特開2001-255690号公報

【特許文献２】

特開2001-249485号公報

【特許文献３】

特開平7-199542号公報

【特許文献４】

特開平6-250432号公報

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、オイルレス定着システムにおいても充分な定着分離性および耐オフセット性を発揮し、かつ画質性（スジ、ムラ、ブラックスポット（BS）、フィルミングおよび光沢に関する）、クリーニング性および耐熱保管性に優れたトナー組成物を提供することを目的とする。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくともポリエステル系樹脂、ワックス、α-オレフィン－無水マレイン酸共重合体－無水マレイン酸モノエステルの共重合物、および着色剤を含有してなり、共重合物中の無水マレイン酸の含有量が5～15重量％であることを特徴とするトナー組成物に関する。

【００１０】

本明細書中、「トナー組成物」は、バインダー樹脂、ワックスおよび着色剤等のトナー材料を溶融混練し、混練物を冷却、粉砕および分級して得られるトナーだけでなく、冷却後の混練物をも含む概念で使用するものとする。

また定着分離性、耐オフセット性、クリーニング性、画質性および耐熱保管性を包含して単に「トナー特性」と表現するものとする。

【００１１】

【発明の実施の形態】

本発明のトナーは、ワックスを比較的多量で含有する場合でも、特定のワックス分散剤をさらに含有させることによって、ワックスのトナー粒子からの脱離を有効に防止しながらワックスをより均一に分散させることができる。その結果として、オイルレス定着システムにおいても充分な定着分離性および耐オフセット性、ならびに優れた画質性（スジ、ムラ、ブラックスポット（BS）、フィルミングおよび光沢に関する）、クリーニング性および耐熱保管性を達成できる。

【００１２】

本発明において使用されるワックス分散剤はα-オレフィン－無水マレイン酸共重合体－無水マレイン酸モノエステルの共重合物、すなわち「α-オレフィンと無水マレイン酸との共重合体」と「無水マレイン酸モノエステル」との共重合物であり、好ましくは「α-オレフィンと無水マレイン酸との共重合体」に「無水マレイン酸モノエステル」を導入してなるグラフト共重合物である。

【００１３】

本発明において好ましく使用されるグラフト共重合物は詳しくは、主鎖としての「α-オレフィンと無水マレイン酸との共重合体」に無水マレイン酸モノエステル（マレイン酸モノエステル）をグラフト共重合させてなるものである。グラフト共重合の方法は、上記グラフト共重合物が得られる限り、特に制限されず、例えば、「α-オレフィンと無水マレイン酸との共重合体」への連鎖移動反応を利用する方法、上記共重合体に遊離基に分裂し得る官能基を導入し、そこから重合を開始する方法、上記共重合体からイオン重合を開始せしめる方法等が挙げられる。

【００１４】

ワックス分散剤を構成するα-オレフィンは、当該ワックス分散剤の添加によってトナーに、ワックスの脱離防止効果とワックスの均一分散を促進する効果とを付与できる限り特に制限されず、例えば、炭素数2～10、好ましくは2～4のα-オレフィンが使用可能である。好ましい具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン等が挙げられ、特にエチレン、プロピレンが好ましい。α-オレフィンは２種類以上組み合わせて使用されてよい。

また無水マレイン酸モノエステルはマレイン酸のモノアルキルエステルである。アルキルは、ワックスの脱離防止効果とワックスの均一分散促進効果が達成される限り特に制限されず、例えば、炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキル基であってよい。好ましい無水マレイン酸モノエステルの具体例としては、例えば、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸モノプロピルエステル、マレイン酸モノブチルエステル等が挙げられ、特にマレイン酸モノプロピルエステルが好ましい。無水マレイン酸モノエステルは２種類

以上組み合わせて使用されてよい。

【００１５】

本発明においてワックス分散剤は、共重合物中の無水マレイン酸の含有量が該共重合物を構成する全モノマーに対して5～15重量％であり、特に8～13重量％であることが好ましい。無水マレイン酸の含有量が5重量％未満だと、当該ワックス分散剤がポリエステル系樹脂とワックス、特にポリオレフィンワックスとの相溶化剤としての機能を有さなくなり、ワックスの均一な分散性の維持が困難になる。含有量が15重量％を超えると酸モノマー臭が強くなり高温での定着時にトナー臭気の問題が発生する。

【００１６】

そのようなワックス分散剤の酸価は80～170 KOHmg/gであり、特に120～165 KOHmg/gであることが好ましい。ワックス分散剤の酸価はBWM3.01Aに基づいて測定された値を使用している。

またワックス分散剤のエステル価は30～60 KOHmg/g、好ましくは30～55 KOHmg/g、特に35～55 KOHmg/gであることが望ましい。エステル価は試料１ｇに含まれているエステルを完全にケン化するために必要な水酸化カリウムのmg数をいい、本発明においてはケン化価と上記酸価との差であらわしている。ワックス分散剤のケン化価はBWM3.02Aに基づいて測定された値を使用している。

【００１７】

ワックス分散剤の融点は通常、60～90℃、特に70～80℃であることが好ましい。ワックス分散剤の融点はASTMD36に基づいて測定された値を使用している。

また数平均分子量（Mn）は通常、600～8000、特に2000～4000、重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）は通常、1.0～1.5、特に1.1～1.3であることが好ましい。MnおよびMnはゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定された値を使用している。

【００１８】

上記のようなワックス分散剤の市販品として、例えば、ペトロライト社製のセラマーシリーズが入手可能である。具体例として、セラマー1608、セラマー1251等が挙げられ、特にセラマー1608を使用することがトナー特性をより有効に向上

させる観点から最も好ましい。セラマー1608は「プロピレンと無水マレイン酸との共重合体」に「無水マレイン酸モノイソプロピルエステル」を導入してなるグラフト共重合物である。

【００１９】

トナー組成物中におけるワックス分散剤の含有量は、該ワックス分散剤の添加によってトナーに、ワックスの脱離防止効果とワックスの均一分散を促進する効果とを付与できる限り特に制限されず、通常、後述のバインダー樹脂100重量部に対して1～10重量部、特に2～7重量部である。

【００２０】

そのようなワックス分散剤の含有量はワックス総含有量に対して30～100重量％、特に30～70重量％であることが好ましい。ワックスの脱離防止効果とワックスの均一分散を促進する効果とをより有効に得ることができるためである。

【００２１】

上記のようなワックス分散剤は、トナー組成物の製造に際して、より小粒径で使用されることが好ましい。ワックス分散剤は例えば、平均粒径1000μm以下、好ましくは200μm以下、より好ましくは100μm以下、最も好ましくは50μm以下、特に10μm以下に粉砕して使用されることが、ワックスの脱離防止効果とワックスの均一分散を促進する効果の観点から望ましい。

【００２２】

本発明においてワックスとしては、静電潜像現像用トナーの分野で従来から使用されているワックスが使用可能であり、例えば、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックス等のポリオレフィン系ワックス、酸化型ポリエチレンワックスおよび酸化型ポリプロピレンワックス等の酸変性ワックス、カルナウバワックスおよびライスワックス等の天然ワックス、モンタンワックス、フィッシャートロプシュワックス、パラフィン系ワックス、高分子アルコールワックス等が挙げられる。

【００２３】

酸変性ワックスはポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィンに、カルボキシル基を有し、かつ重合性二重結合を有する酸モノマーを付加反応させ

ることによって得ることができる。酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸からなる群から選択される１種またはそれ以上のモノマーが使用可能である。酸変性ワックスの酸価は1～60 KOHmg/g、好ましくは3～30 KOHmg/gが好適である。

【００２４】

本発明においてワックスは種類が異なる２種類のワックスを使用することが好ましい。ここで、「種類が異なる」とは材質（物質名）、融点のうち少なくとも１つが異なることを意味する。

【００２５】

２種類のワックスはいずれもポリオレフィン系ワックスであることがさらに好ましく、特にポリエチレンワックスとポリプロピレンワックスとを組み合わせて使用することが好ましい。トナー特性がより有効に向上するためである。

【００２６】

また２種類のワックスは異なる融点を有することが好ましく、特に融点70～100℃の低融点ワックスと融点120～150℃の高融点ワックスとを組み合わせて使用することが好ましい。融点の異なる２種類のワックスを使用する場合、融点が比較的低いワックスとしてポリエチレンワックス、融点が比較的高いワックスとしてポリプロピレンワックスを使用することが特に好ましい。

【００２７】

ワックスの融点はDSC曲線におけるピークの温度である。本発明においてDSC曲線は示差走査熱量計（DSC-200：セイコー電子社製）を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20～200℃の間で測定した値を使用しているが、上記装置によって測定されなければならないというわけではなく、DSC曲線を測定可能であればいかなる装置によって測定されてよい。

【００２８】

本発明はワックスの脱離防止効果とワックスの均一分散を促進する効果を発揮するため、比較的多量のワックスをトナーに含有させる場合に特に有効である。すなわち、トナー組成物中におけるワックスの合計含有量はバインダー樹脂100重量部に対して4.5～15重量部、好ましくは5.5～10重量部が好適である。２種類

のワックスとして融点の異なるワックスを使用する場合、融点が比較的低いワックスの含有量は融点が比較的高いワックスより多いことが好ましい。特に融点が比較的低いワックスの含有量はバインダー樹脂100重量部に対して4～10重量部、融点が比較的高いワックスの使用量は0.1～2重量部であることがより好ましい。

【００２９】

本発明は「種類が異なる」３種類以上のワックスの使用を妨げるものではない。その場合、全ワックスの合計含有量が上記範囲内であればよい。

【００３０】

使用される２種類またはそれ以上のワックスはバインダー樹脂や着色剤等のトナー材料を混合するときに添加されてよいが、上記「２種類のワックス」のうちの一方のワックス、好ましくは融点が比較的低いワックスがバインダー樹脂の合成時に内添されることが好ましい。これによってワックスが予め樹脂中に予備分散されることでワックスの高充填化が可能となり、トナーの離型性がより有効に向上するためである。

【００３１】

本発明において用いられるバインダー樹脂はポリエステル系樹脂である。

ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させることにより得られたポリエステル樹脂が使用可能である。

【００３２】

多価アルコール成分のうち２価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2,2)－2,2－ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)－2,2－ビス(4－ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)－2,2－ビス(4－ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)－2,2－ビス(4－ヒドロキシフェニル) プロパン等のビスフェノールＡアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2－プロピレングリコール、1,3－プロピレングリコール、1,4－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4－ブテンジオール、1,5－ペンタンジオール、1,6－ヘキサンジオール、1,4－シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコ

ール、ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ等が挙げられる。

３価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6－ヘキサンテトロール、1,4－ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4－ブタントリオール、1,2,5－ペンタントリオール、グリセロール、2－メチルプロパントリオール、2－メチル－1,2,4－ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5－トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【００３３】

また、多価カルボン酸成分のうち２価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、ｎ－ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、ｎ－ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、ｎ－オクテニルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、ｎ－オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物あるいは低級アルキルエステルが挙げられる。

【００３４】

３価以上のカルボン酸成分としては、例えば、1,2,4－ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7－ナフタレントリカルボン酸，1,2,4－ナフタレントリカルボン酸、1,2,4－ブタントリカルボン酸、1,2,5－ヘキサントリカルボン酸、1,3－ジカルボキシル－2－メチル－2－メチレンカルボキシプロパン、1,2,4－シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8－オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。

【００３５】

また、本発明においてはポリエステル系樹脂として、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびビニル系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られた樹脂

も好適に使用可能である。なお、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとは、換言すれば縮重合反応およびラジカル重合反応の両反応に使用し得るモノマーである。即ち縮重合反応し得るカルボキシ基とラジカル重合反応し得るビニル基を有するモノマーであり、例えばフマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【００３６】

ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては上述した多価アルコール成分および多価カルボン酸成分が挙げられる。

またビニル系樹脂の原料モノマーとしては、例えば、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ｐ－tert－ブチルスチレン、ｐ－クロルスチレン等のスチレンまたはスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸ｎ－ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸３－(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ｎ－ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸３－(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。ビニル系樹脂の原料モノマーを重合させる際の重合開始剤としては、例

えば、2,2'－アゾビス(2,4－ジメチルバレロニトリル）、2,2'－アゾビスイソブチロニトリル、1,1'－アゾビス(シクロヘキサン－1－カルボニトリル)、2,2'－アゾビス－4－メトキシ－2,4－ジメチルバレロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。

【００３７】

バインダー樹脂は酸価が5～50 KOHmg/g、好ましくは10～40 KOHmg/gであることが望ましい。このような酸価を有する樹脂を用いることによって、カーボンブラックや各種着色剤等の分散性を向上させるとともに、十分な帯電量を有するトナーとすることができる。

またバインダー樹脂は軟化点が100～130℃、好ましくは110～120℃であることが望ましい。100℃未満ではワックスの分散が低下して定着分離性が悪化する。130℃より大きいと、所望の光沢度が得られにくく、無光沢な画像となる恐れがある。

【００３８】

本発明においては、特にオイルレス定着用トナーとしての定着分離性および耐オフセット性をさらに向上させるため、ポリエステル系樹脂として軟化点が95～115℃の第1ポリエステル系樹脂と軟化点が110～130℃の第2ポリエステル系樹脂を使用することが好ましい。より好ましい第1ポリエステル系樹脂の軟化点は90～110℃で、第2ポリエステル系樹脂の軟化点は115～150℃である。また、トナーの耐熱性のさらなる向上の観点からは第１および第２ポリエステル系樹脂のガラス転移点は50～75℃、好ましくは55～70℃とすることが望ましい。このようにバインダー樹脂として2種類の樹脂を使用する場合においては、それらの混合樹脂の酸価、軟化点がそれぞれ上記範囲内であればよい。

【００３９】

第１ポリエステル系樹脂としては、上述した多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させて得られたポリエステル樹脂、特に多価アルコール成分としてビスフェノールＡアルキレンオキサイド付加物を主成分とし、多価カルボン

酸成分としてテレフタル酸、フマル酸からなる群より選択される少なくとも１種を主成分として得られたポリエステル樹脂が好ましい。

【００４０】

第２ポリエステル系樹脂としては、少なくとも上述した３価以上のアルコール成分および/または３価以上のカルボン酸成分を含むモノマー成分を重縮合させて得られたポリエステル樹脂、特に２価アルコール成分としてビスフェノールＡアルキレンオキサイド付加物を主成分とし、３価以上のカルボン酸成分としてトリメリット酸を用い、２価カルボン酸成分としてテレフタル酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸からなる群より選択される少なくとも１種を主成分として得られたポリエステル樹脂が好ましい。

【００４１】

また、第２ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、両方の樹脂の原料モノマーと反応する両反応性モノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびビニル系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られたポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。このような樹脂は、ワックスの分散性、トナーの強靭性、定着性、耐オフセット性を向上させる観点から好ましい。この場合、第２ポリエステル系樹脂中のビニル系樹脂の含有量は5～30重量％、好ましくは10～25重量％が望ましい。

【００４２】

上記のような第2ポリエステル系樹脂には、テトラヒドロフラン（THF）に不溶な成分を含有させることが、耐高温オフセット性の観点から好ましい。このような観点から、バインダー樹脂中でのTHF不溶成分含有量が0.1～30重量％、好ましくは0.4～10重量％となるように第1および第2ポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。

【００４３】

また、定着分離性と耐オフセット性のさらなる向上の観点からは、第２ポリエステル系樹脂の使用量は重量比で第１ポリエステル系樹脂より多いことが好ましい。より好ましくは第１ポリエステル系樹脂と第２ポリエステル系樹脂との重量

比は40：60～20：80である。

【００４４】

バインダー樹脂に２種類のワックスのうちの一方のワックスを予め内添するには、バインダー樹脂を合成する際に、バインダー樹脂を合成するためのモノマー中に２種類のワックスのうちの一方を添加した状態でバインダー樹脂の合成を行えば良い。特に、バインダー樹脂として上記したような第1ポリエステル系樹脂（低分子量体樹脂）と第2ポリエステル系樹脂（高分子量体樹脂）を併用する場合においては、第2ポリエステル系樹脂は第1ポリエステル系樹脂に比べてワックスが分散されにくいため、第2ポリエステル系樹脂の合成時に２種類のワックスのうちの一方（好ましくは融点が比較的低いワックス）を添加しておくことが好ましい。具体的には、第2ポリエステル系樹脂を構成する酸モノマーおよびアルコールモノマー（ならびに所望により用いられるビニル系樹脂の原料モノマー）にワックスを添加した状態で縮重合反応（および所望によりラジカル重合反応）を行えば良い。このとき内添ワックスの添加量は、得られるトナー組成物中のワックス含有量が前記範囲内となるような量であればよいが、好ましくはトナー特性のさらなる向上を目的として合成される第2ポリエステル系樹脂の全モノマー使用量と内添ワックスの使用量との和に対する内添ワックスの使用量の割合が7～15重量％、特に7～10重量％となるような量である。

【００４５】

バインダー樹脂にワックスが予め内添される場合には、ワックス内添バインダー樹脂の酸価、軟化点がそれぞれ上記範囲内であればよい。

【００４６】

本発明で使用される着色剤としては、従来から静電潜像現像用トナーの着色剤として使用されている公知の顔料及び染料が使用可能である。例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48：1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57：1、C.I.ピグメント・レッド184、C.I.ピグメント・イエ

ロー97、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ソルベント・イエロー162、C.I.ピグメント・イエロー180、C.I.ピグメント・イエロー185、C.I.ピグメント・ブルー15：1、C.I.ピグメント・ブルー15：3等を挙げることができる。着色剤の含有量としてはバインダー樹脂100重量部に対し2～15重量部の範囲が好ましい。

【００４７】

着色剤は、使用されるバインダー樹脂と溶融混練し、冷却および粉砕して得られるマスターバッチの形態で使用されることが、当該着色剤のトナー中での分散性の観点から、好ましい。着色剤をマスターバッチの形態で使用する場合、マスターバッチの使用量は、トナー組成物中における着色剤の含有量が上記範囲内となるような量であればよい。

【００４８】

本発明のトナーには帯電制御剤や磁性粉等の添加剤を含有させてもよい。

帯電制御剤としては、従来から静電潜像現像用トナーの分野で帯電性を制御するために添加されている公知の帯電制御剤が使用可能である。例えば、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体の如き高分子酸、カリックスアレーン化合物、有機ホウ素化合物等を使用することができる。

【００４９】

本発明のトナーは、バインダー樹脂、ワックス、ワックス分散剤、着色剤、ならびにその他所望の添加剤を溶融混練して冷却した後、粉砕および分級することによって得ることができる。その際、ワックスはバインダー樹脂や着色剤等のトナー材料と同時に混合されるべく用いられても、または前述したように予めバインダー樹脂の合成時に添加されるべく用いられてもよい。

トナーの体積平均粒径は4～10μm、好ましくは5～8μmが好適である。

【００５０】

本発明においては、得られたトナー粒子をさらに無機微粒子の混合処理に供した後、瞬間的加熱処理（表面改質処理）に供することが好ましい。本発明のトナーはワックス粒子の離脱（遊離）が有効に防止されているため、瞬間的加熱処理

に供することによって、合一粒子の発生をほとんど伴うことなく、トナー粒子の球形化を有効に行うことができ、結果として高精細画像を有効に提供できる。

【００５１】

瞬間加熱処理の前にトナー粒子に無機微粒子を混合処理すること（以下、無機微粒子の前処理と略す）によって、トナー粒子の流動性が向上し、瞬間加熱処理を行う際の均一分散性が向上する。また、熱処理の際にトナー粒子同士が凝集することを防止できる。

【００５２】

上記無機微粒子としては、炭化けい素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクタム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独であるいは組み合わせて用いることができる。このような無機微粒子としてはBET比表面積が10～350m^2/gのものが使用可能である。

【００５３】

瞬間的加熱処理は、熱風中にトナー粒子を圧縮空気により分散噴霧することにより行う。

瞬間的加熱処理を行なう装置の概略構成図の一例を図１および図２を用いて簡単に説明する。

図１に示す如く、熱風発生装置101にて調製された高温高圧エアー（熱風）は導入管102を経て熱風噴射ノズル106より噴射される。一方、トナー粒子105は定量供給器104から所定量の加圧エアーによって導入管102’を経て搬送され、前記

熱風噴射ノズル106の周囲に設けられた試料噴射室107へ送り込まれる。

【００５４】

試料噴射室107は、図２に示す如く、中空のドーナツ形状をしており、その内壁には複数の試料噴射ノズル103が等間隔に配置されている。試料噴射室107へ送り込まれたトナー粒子は、噴射室107で拡散して均等に分散した状態となり、引き続き送り込まれてくるエアーの圧力によって複数の試料噴射ノズル103から熱風気流中へ噴射される。

【００５５】

また、試料噴射ノズル103の噴出流が熱風気流を横切ることがないように試料噴射ノズル103に所要の傾きを設けておくことが好ましい。具体的には、トナー噴出流が熱風気流にある程度沿うように噴射することが好ましく、トナー噴出流と熱風気流の中心領域の流れ方向なす角度が20～40°、好ましくは25～35°が好ましい。

【００５６】

また、試料噴射ノズル103は複数本必要であり、少なくとも3本以上、4本以上が好ましい。複数本の試料噴射ノズルを使用することによって熱風気流中へのトナー粒子の均一な分散が可能となり、トナー粒子１つ１つの加熱処理を確実に行うことができる。試料噴射ノズルから噴出された状態としては、噴出時点で広く拡散し、他のトナー粒子と衝突することなく熱風気流全体へ分散されることが望ましい。

【００５７】

このようにして噴射されたトナー粒子は高温の熱風と瞬間的に接触して均質に加熱処理される。ここで瞬間的とは、処理温度並びにトナー粒子の熱風気流中での濃度により異なるが、必要なトナー粒子の改質（加熱処理）が達成され、かつトナー粒子同士の凝集が発生しない時間であり、通常２秒以下、好ましくは１秒以下がよい。この瞬間的時間は、トナー粒子が試料噴射ノズルから噴射され、導入管102”に導入されるまでのトナー粒子の滞留時間として表わされる。この滞留時間が２秒を越えると合一粒子が発生しやすくなる。

【００５８】

次いで、瞬間加熱されたトナー粒子は直ちに冷却風導入部108から導入される冷風によって冷却され、装置器壁へ付着したり粒子同士凝集したりすることなく導入管102”を経てサイクロン109により捕集され、製品タンク111に貯まる。トナー粒子が捕集された後の搬送エアーはさらにバグフィルター112を通過して微粉が除去された後、ブロアー113を経て大気中へ放出される。なお、サイクロン109は、冷却水が流れている冷却ジャケットを設け、トナー粒子の凝集を防止することが好ましい。

【００５９】

その他、瞬間的加熱処理を行うに重要な条件としては、熱風風量、分散風量、分散濃度、処理温度、冷却風温度、吸引風量、冷却水温度である。

熱風風量とは、熱風発生装置101により供給される熱風の風量である。この熱風風量は、多くする方が熱処理の均一性、処理能力を向上させる意味で好ましい。

分散風量とは、加圧エアーによって、導入管102’に送り込まれる風量のことである。その他の条件にもよるが、この分散風量は、押さえて熱処理した方が、トナー粒子の分散状態が向上、安定する為好ましい。

分散濃度とは、熱処理領域（具体的にはノズル吐出領域）でのトナー粒子の分散濃度をいう。好適な分散濃度はトナー粒子の比重によって異なり、分級濃度を各トナー粒子の比重で割った値が、50～300g/m^3、好ましくは50～200g/m^3で処理することが好ましい。

【００６０】

処理温度とは、熱処理領域での温度をいう。熱処理領域では中心から外側に向け温度勾配が実状存在するが、この温度分布を低減して処理することが好ましい。装置面からは、スタビライザー等により風を安定化層流状態で供給する事が好ましい。

冷却風温度とは、冷却風導入部108から導入される冷風の温度である。トナー粒子は瞬間的加熱処理後、トナー粒子の凝集あるいは合一が発生しない温度領域まで瞬時に冷却すべく、冷却風によりガラス転移点以下の雰囲気下に戻すことが好ましい。

吸引風量はブロアー113により、処理されたトナー粒子をサイクロンに搬送する為のエアーをいう。この吸引風量は、多くする方が、トナー粒子の凝集性を低減させる意味で好ましい。

冷却水温度とは、サイクロン109、114ならびに導入管102”に設けられている冷却ジャケット内の冷却水の温度をいう。

【００６１】

瞬間的加熱処理されたトナー粒子には外添剤が添加される。外添剤としては少なくともBET比表面積100～300m^2/g、好ましくは150～250m^2/gの第1無機微粒子とBET比表面積5～30m^2/g、好ましくは5～20m^2/gの第2無機微粒子を使用する。第1無機微粒子を外添することにより、トナーの流動性が向上し、帯電の均一性が向上するため、長期にわたって安定した耐久特性を示すようになる。第2無機微粒子を外添すると、当該粒子はトナー粒子間にスペーサーとして存在し、トナー粒子同士の凝集を防止するため、耐熱保管性がより向上する。

【００６２】

第1無機微粒子および第2無機微粒子の材料としては前記した無機微粒子と同様の材料が使用可能であるが、第1無機微粒子としてはシリカを用いることが好ましい。第2無機微粒子としてはチタン酸化合物、特にチタン酸ストロンチウムを用いることが好ましい。

【００６３】

第1無機微粒子の添加量はトナー粒子に対して0.3～3.0重量％であることが好ましい。第2無機微粒子の添加量はトナー粒子に対して0.3～3.0重量％であることが好ましい。

【００６４】

以上のような本発明のトナーからなるトナー像を定着させるに際しては、加熱部材と該加熱部材に圧接して配置された加圧部材または加圧加熱部材との圧接部に、トナー像を担持した記録シート（例えば、用紙）を通過させることを含む、定着用オイルを要しないオイルレス定着方法を採用することが好適であり、特に加熱部材からの用紙の分離を有効に達成する観点から圧接部のニップ構成が上に凸となっていることが好ましい。さらに加熱部材は用紙と加熱部材との分離性の

さらなる向上の観点から、表面がフッ素系樹脂、例えばPFA（四フッ化エチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデンから形成されていることが好ましい。

【００６５】

そのような定着方法を採用したオイルレス定着装置として、例えば図３に概略的に示す定着装置を好ましく用いることができる。図３の定着装置は加熱部材として加熱ローラ11、加圧部材として加圧ローラ12を用いている。詳しくは、加熱ローラ11、加熱ローラに圧接される加圧ローラ12、定着後のシートを加熱ローラから分離するための分離爪13、加熱ローラ表面をクリーニングするためのクリーニングウェブ14、クリーニングウェブが巻回されたウェブローラ15、クリーニングウェブを巻き取る巻取りローラ16を備えている。加熱ローラ11は、通常アルミ芯金17上に弾性体層18および表層19を有しており、アルミ芯金内部にヒーター20を備えている。加圧ローラ12は、通常、アルミ芯金21上に弾性体層22および表層23を有している。弾性体層（18,22）の材質は特に制限されないが、好ましくはシリコーンゴムである。表層（19,23）の材質は特に制限されないが、好ましくはフッ素系樹脂、特にPFAである。

図３において加熱ローラ11と加圧ローラ12の圧接部には、加熱ローラ側（上側）に凸形状となるニップ24が形成されている。当該圧接部に、トナー像26を担持した記録シート25を図中右から左に通過させることによって定着が行われる。

【００６６】

【実施例】

（ワックス内添ポリエステル樹脂（樹脂1～6）の製造例）

ビニル系樹脂の単量体として、スチレン、アクリル酸ブチル及び重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを摘下ロートに入れた。次にポリエステルの単量体として、表１に示す比率でアルコール成分および酸成分、更には酸成分の中でも両反応性化合物としてフマル酸を追加し、エステル化触媒としてジブチルパーオキシド及び表１に示したワックスを表１に示す添加量で、温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー、および窒素導入管を取り付けたガラス製４つ口フラスコに入れ、マントルヒーター中で窒素雰囲気下に加熱撹拌しつつ、摘下ロー

トより予め作製しておいたビニル系樹脂の単量体及び重合開始剤を時間をかけて摘下した。その後、一定の温度に保持したまま付加重合反応を熟成させた後、再び昇温して縮重合反応を行わせた。そして、この反応の進行は、酸価若しくは軟化点を測定することにより追跡した。所定の酸価若しくは軟化点に達した時点でそれぞれ反応を終了させて室温まで冷却し、複合ポリエステル樹脂を得た。

【００６７】

（ワックスを内添しないポリエステル樹脂（樹脂7）の製造例）

温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー、および窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに表１に示す比率でアルコール成分および酸成分を重合開始剤(ジブチル錫オキシド)とともに入れた。これをマントルヒーター中において窒素気流下にて、撹拌加熱しながら加熱することにより反応させた。そして、この反応の進行は､酸価を測定することにより追跡した。所定の酸価に達した時点でそれぞれ反応を終了させて室温まで冷却し、ポリエステル樹脂を得た。

【００６８】

得られた各ポリエステル樹脂は1mm以下に粗砕したものを以下のトナーの製造で用いた。各ポリエステル樹脂の物性値を表２に示した。

【００６９】

【表１】

	ポリエステル樹脂のモノマー						ビニル系樹脂のモノマー			内添ワックス	
	BPA-PO	BPA-EO	TPA	TMA	DSA	フマル酸	St	BA	重合開始剤	種類(添加量)	
樹脂１	375g	375g	200g	50g	50g	50g	200g	40g	10g	PW500(7重量%)	
樹脂２	375g	375g	200g	50g	50g	50g	200g	40g	10g	PW500(8重量%)	
樹脂３	375g	375g	200g	50g	50g	50g	200g	40g	10g	PW500(9重量%)	
樹脂４	375g	375g	200g	50g	50g	50g	200g	40g	10g	PW400(8重量%)	
樹脂５	375g	375g	200g	50g	50g	50g	200g	40g	10g	PW500(8重量%)	
樹脂６	400g	350g	200g	50g	50g	50g	200g	40g	10g	PW500(8重量%)	
樹脂７	620g	230g	150g	0	0	100g	—	—	—	—	

【００７０】

表中、ワックスの添加量はポリエステル樹脂およびビニル系樹脂の全モノマー使用量とワックス使用量との和に対するワックス使用量の割合を示す。

略号は以下の通りである。

BPA-PO：ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、

BPA-EO：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、

TPA：テレフタル酸、

TMA：トリメリット酸、

DSA：コハク酸誘導体、

St：スチレン、

BA：ブチルアクリレート

【００７１】

【表２】

	Tg (℃)	Tm (℃)	酸価 (KOHmg/g)	水酸価 (KOHmg/g)	THF不溶分 (%)
樹脂1	62.3	116.8	27.6	17.1	0.8
樹脂2	63.8	119.2	26.9	25.6	1.0
樹脂3	61.4	118.9	29.1	24.3	1.0
樹脂4	60.4	117.9	25.3	14.7	0.9
樹脂5	63.7	120.4	31.1	20.6	0.9
樹脂6	61.6	115.1	29.6	25.1	0.7
樹脂7	60.8	105.2	5.9	20.4	－

【００７２】

実施例中、使用したワックスを以下に示す。

【表３】

名称	成分	融点
PW400	PEワックス（東洋ペトロライト）	融点80℃
PW500	PEワックス（東洋ペトロライト）	融点85℃
PW655	PEワックス（東洋ペトロライト）	融点100℃
550P	PPワックス（三洋化成）	融点145℃
100TS	PPワックス（三洋化成）	融点135℃

【００７３】

ワックス分散剤としては、セラマー1608、1251および67（ペトロライト社製）

を使用した。これらの市販品はいずれも平均粒径約６㎜のビーズ状粒子である。これらの市販品を平均粒径150μｍ、50μｍおよび10μｍまで粉砕したものも用意した。

【００７４】

【表４】

	無水マレイン酸含有量（重量%）	酸価（KOHmg/g）	エステル価（KOHmg/g）	融点（℃）	Mn	Mw/Mn
セラマー1608	13	154	36	77	2580	1.2
セラマー1251	8	125	31	78	1680	1.2
セラマー67	4	48	29	97	655	1.1

【００７５】

顔料マスターバッチの製造

以下フルカラートナーの製造に使用する顔料は、ワックスが内添されていないこと以外、それぞれの実施例で使用するバインダー樹脂と同様のバインダー樹脂と、C.I.Pigment Red 57-1とを重量比で7：3の割合で加圧ニーダーに仕込み、120℃で１時間混練した。冷却後、ハンマーミルで粗粉砕し、顔料含有率30重量％の顔料マスターバッチを得た。

【００７６】

トナーの製造例

（実施例１）

バインダー樹脂として表5に示すように樹脂２および樹脂７を70：30の重量比で用いた。このようなワックス内添バインダー樹脂100重量部（内添ワックスの重量を含む）に対して、C.I.Pigment Red 57-1（富士色素社製）4.0重量部含有相当のマスターバッチと、１重量部の酸化型低分子量ポリプロピレン（100TS：三洋化成社製）と、4重量部のセラマー1608（ペトロライト社製、ビーズ状）とをヘンシェルミキサーで十分混合した後、２軸押し出し混練機（PCM-63：池貝鉄工社製）を使用して溶融混練した。得られた混練物を冷却プレスで圧延し、冷却ベルトで冷却した後、フェザーミルで粗粉砕した。その後、機械式粉砕機（KTM：川崎重工業社製）で平均粒径10～12μｍまで粉砕し、さらに、ジェット粉砕機

（IDS：日本ニューマチック工業社製）で粗粉分級しながら平均粒径6.8μmまで粉砕した後、微粉分級をロータ型分級機（ティープレックス型分級機タイプ：100ATP：ホソカワミクロン社製）を使用して行い、体積平均粒径7.5μmのマゼンタトナー粒子を得た。

【００７７】

このトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ（TS-500：キャボジル社製）1.0重量部と、疎水性シリカ（AEROSIL 90G；日本アエロジル社製）のヘキサメチレンジシラザン処理品；BET比表面積65m^2/g、pH6.0、疎水化度65％以上）1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで（周速40m/sec、60秒間）混合処理した後、図１に示す装置により、以下の条件で熱による表面改質を行い、マゼンタトナー粒子を得た。更にこのトナー粒子100重量部にBET比表面積225m^2/gの疎水性シリカ微粒子（TS-500；キャボジル社製）0.5重量部及びBET比表面積9m^2/gのチタン酸ストロンチウム微粒子0.5重量部を加えてヘンシェルミキサーにて周速40m/sにて3分間混合した後、目開き106μmの篩で篩ってトナーを得た。

【００７８】

（表面改質処理の条件）

現像剤供給部；テーブルフィーダー＋振動フィーダー

分散ノズル；4本（全周に対して、各90度の対称形配置）

噴出角度；30度

熱風風量；800L/min

分散風量；55L/min

吸引風量；－1200L/min

分散濃度；100g/m^3

処理温度；180℃

滞留時間；0.5秒

冷却風温度；15℃

冷却水温度；10℃

【００７９】

（実施例2～12及び比較例1～3）

バインダー樹脂を構成する樹脂の種類および混合比率、外添ワックスの種類および添加量、ならびにワックス分散剤の種類、添加量および形状を表5に示すように変更したこと以外、実施例１と同様にしてトナーを得た。

【００８０】

【表５】

	バインダー樹脂				外添ワックス	ワックス分散剤			
	H体（重量部）	L体（重量部）	内添ワックス 種（量（重量部））	混合樹脂 Tm	種（量（重量部））	名称	添加量（重量部）	対Wax総量比	分散剤形状
実施例1	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	4／3.9	61%	ビーズ状
実施例2	樹脂3(70)	樹脂7(30)	PW500(6.3／6.1)	113.5℃	100TS(1／0.97)	セラマ−1608	5／4.9	68%	ビーズ状
実施例3	樹脂1(70)	樹脂7(30)	PW500(4.9／4.7)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	4／3.8	68%	ビーズ状
実施例4	樹脂5(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	116.0℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	4／3.9	61%	ビーズ状
実施例5	樹脂6(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	111.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	4／3.9	61%	ビーズ状
実施例6	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1251	4／3.9	61%	ビーズ状
実施例7	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	2.5／2.4	38%	ビーズ状
実施例8	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	6／5.8	91%	ビーズ状
実施例9	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	4／3.9	61%	150μm
実施例10	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	4／3.9	61%	50μm
実施例11	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	4／3.9	61%	10μm
実施例12	樹脂4(70)	樹脂7(30)	PW400(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−1608	4／3.9	61%	ビーズ状
比較例1	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	−	−	−	−
比較例2	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	100TS(1／0.96)	セラマ−67	4／3.9	61%	ビーズ状
比較例3	樹脂2(70)	樹脂7(30)	PW500(5.6／5.4)	113.5℃	なし	セラマ−67	4／3.9	71%	ビーズ状

【００８１】

表中、内添ワックスの量について上段はワックス内添バインダー樹脂100重量部（内添ワックス重量を含む）中に含有されている内添ワックスの量である。下段は、顔料マスターバッチに含まれるバインダー樹脂を含むバインダー樹脂単独100重量部（内添ワックス重量を含まない）に対する内添ワックスの量である。

混合樹脂のTmは内添ワックスを含有するバインダー樹脂のTmである。

外添ワックスの量について上段はワックス内添バインダー樹脂100重量部（内添ワックス重量を含む）に対する値である。下段は、顔料マスターバッチに含まれるバインダー樹脂を含むバインダー樹脂単独100重量部（内添ワックス重量を含まない）に対する値である。

ワックス分散剤の添加量について上段はワックス内添バインダー樹脂100重量部（内添ワックス重量を含む）に対する値である。下段は、顔料マスターバッチに含まれるバインダー樹脂を含むバインダー樹脂単独100重量部（内添ワックス重量を含まない）に対する値である。

【００８２】

評価

（耐熱性）

トナー20gをガラス瓶に入れ、55℃の高温下に24時間放置後、そのトナーを目視で確認することにより行なった。

○：凝集トナーがなく、全く問題なし；

△：軽い軟凝集が存在するが、軽い力ですぐ解れ、実用上問題ないもの；

×：強い凝集塊が存在し、容易には解れないもので実用上問題あり。

【００８３】

（定着分離テスト）

非磁性一成分現像方式のフルカラープリンタLP-3000C（エプソン社製）を用いて、テストパターンA4縦通紙で先端5mmに幅36mmのべた帯画像（付着量5g/m^2）を印字した未定着画像を作成した。この未定着画像を以下の定着装置を用いて様々な定着温度で定着させ、分離可能／非オフセット温度域を求めた。当該温度域は、加熱ローラからの紙の分離が良好に行われ、かつオフセット現象が発生しない

定着温度範囲をいう。使用ペーパー及び通紙方向は、分離性に不利な64g/m^2紙のＹ目の縦通紙で行った。定着装置周速は120mm/secであった。

【００８４】

定着装置は図３に示す装置であって、フッ素系表層剤構成のソフトローラタイプのものである。詳しくは、加熱ローラ11は、外径40mmで、アルミ芯金17上にシリコーンゴムからなる厚さ1.5mmの弾性体層18及びPFA（四フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）表層19を有しており、アルミ芯金内部にヒーター20を備えている。加圧ローラ12は、外径35mmで、アルミ芯金21上にシリコーンゴムからなる厚さ3mmの弾性体層22及びPFA表層23を有している。加熱ローラ11と加圧ローラ12の圧設部には、加熱ローラ側に凸形状となるニップ（ニップ幅7mm）24が形成されている。図３の装置は更に定着後のシートを加熱ローラ11から分離するための分離爪13、加熱ローラ11表面をクリーニングするためのクリーニングウェブ14、クリーニングウェブが巻回されたウェブローラ15、クリーニングウェブを巻き取る巻き取りローラ16を備えた構成としたが、定着オイルは使用せずに実験を行った。

【００８５】

○：分離可能/非オフセット温度域が50℃以上であった；

△：分離可能/非オフセット温度域が30℃以上50℃未満であった；

×：分離可能/非オフセット温度域が30℃未満であった。

【００８６】

（画像光沢度）

光沢度の測定には、光沢度計（GM-060；ミノルタ社製）を用いた。フルカラープリンタLP-3000C（エプソン社製）を用いて、1.5cm×1.5cmのベタ画像（付着量2.0mg/cm^2）を印字した未定着画像を作成した。この未定着画像を図３の定着装置を用いて定着温度を160℃で定着し、それぞれの画像の光沢度を測定した。

光沢度が、30以上のものを○、20以上30未満のものを△（実用上問題ない）、20未満のものを×（実用上問題あり）とした。

【００８７】

（高温オフセット性）

フルカラープリンタLP-3000C（エプソン社製）を用いて、ハーフトーン画像を印字した未定着画像を作成した。この未定着画像を図３の定着装置を用いて、定着温度を130℃～190℃の範囲において5℃刻みで変化させながら未定着画像の定着を行い、画像のオフセットの状態を目視で観察し、高温オフセットが発生する温度を評価した。この高温オフセット発生温度が160℃以上のものを○、155℃以上160℃未満のものを△（実用上問題ない）、155℃未満のものを×（実用上問題あり）とした。

【００８８】

（クリーニングBS（CL-BS））

フルカラープリンタLP-3000C（エプソン社製）を用いて、B/W比6％の所定のプリントパターンをN/N環境下（23℃、45％）で連続印字した。N/N環境下で2000枚連続印字後（耐久後）に、感光体および中間転写体ベルト上を目視で観察評価した。判断基準は以下の通りである。

○：感光体上および中間転写体上にはフィルミングおよびブラックスポット（BS）の発生がなく、全く問題なかった；

△：感光体上および中間転写体上、どちらか片方でフィルミングおよびBSの発生が見られたが、複写画像上には見えず、実用上問題なかった；

×：感光体上および／または中間転写体上にフイルミングおよびBSの発生があり、画像上でも確認でき、実用上問題があった。

【００８９】

（クリーニング規制不良）

クリーニング性の評価方法と同様に連続複写し、N/N環境下で2000枚連続複写後（耐久後）に現像器のスリーブの状態および複写画像を目視により観察し、評価した。判定基準は以下の通りである。

○：スリーブ上にスジ、ムラの発生はなかった；

△：スリーブ上にスジあるいはムラが若干発生しているものの、複写画像上に縦スジがなく、実用上問題なかった；

×：スリーブ上にスジあるいはムラが多数発生しており、異音、トナー固着やトナーこぼれなど実用上問題があった。

【００９０】

（トナー臭気）

トナーの臭気官能評価により、試験を行った。詳しくは、トナーをガラス製のサンプル瓶に3g採取し、密閉後150℃のホットプレートに載せて１時間加熱状態で静置した。１時間後、自然放冷し、更に一晩放置した後、蓋を外し、臭気を評価した。

○：臭うが不快感はない；

△：臭いがあり、若干不快感がある；

×：臭くて不快感がある。

【００９１】

【表６】

	評価						
	定着分離	光沢	オフセット	耐熱保管	CL-BS	CL-規制	臭気
実施例1	○	○	○	△	△	△	△
実施例2	○	○	○	△	△	△	△
実施例3	△	○	○	△	△	△	△
実施例4	○	△	○	△	△	△	△
実施例5	○	○	△	△	△	△	△
実施例6	○	○	○	△	△	△	△
実施例7	○	○	○	△	△	△	○
実施例8	△	○	○	△	△	△	△
実施例9	○	○	○	○	△	△	△
実施例10	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	△	○	○	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	△	△	△	△
比較例1	×	×	×	×	×	×	○
比較例2	○	×	×	×	×	×	△
比較例3	△	○	×	△	△	△	△

【００９２】

（各種物性評価方法）

＜ガラス転移点(Tg)測定法＞

示差走査熱量計（DSC-200：セイコー電子社製）を用い、測定する試料10mgを精

密に秤量して、これをアルミニウムパンに入れ、リファレンスとしてアルミナをアルミニウムパンに入れたものを用い、昇温速度30℃/minで常温から200℃まで昇温させた後、これを冷却し、昇温速度10℃/minで20℃～120℃の間で測定を行い、この昇温過程で30℃～90℃の範囲におけるメイン吸熱ピークのショルダー値をTgとした。

【００９３】

＜樹脂/トナー軟化点(Tm)測定法＞

フローテスター（CFT-500：島津製作所社製）を用い、測定する試料1.0gを秤量し、h1.0mm×φ1.0mmのダイを使用し、昇温速度3.0℃/min、予熱時間180秒、荷重30kg、測定温度範囲60～140℃の条件で測定を行い、上記の試料が1/2流出したときの温度を樹脂軟化点(Tm)とした。

【００９４】

＜樹脂の酸価測定方法＞

10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標定されたN/10水酸化カリウム／アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム／アルコール溶液の消費量から算出した値である。

【００９５】

＜樹脂の水酸価＞

水酸価は、秤量された試料を無水酢酸で処理し、得られたアセチル化合物を加水分解し、遊離する酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムmgで表した。

【００９６】

【発明の効果】

本発明のトナーは混練粉砕法で製造しても、オイルレス定着システムに有効に適用され得る。すなわち広い温度領域において良好な定着分離性と耐オフセット性を発揮することができる。本発明のトナーはさらに画質性、クリーニング性および耐熱保管性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図１】　瞬間的加熱処理を行なうための装置の概略構成図を示す。

【図２】　図１の装置における試料噴射室の概略水平断面図を示す。

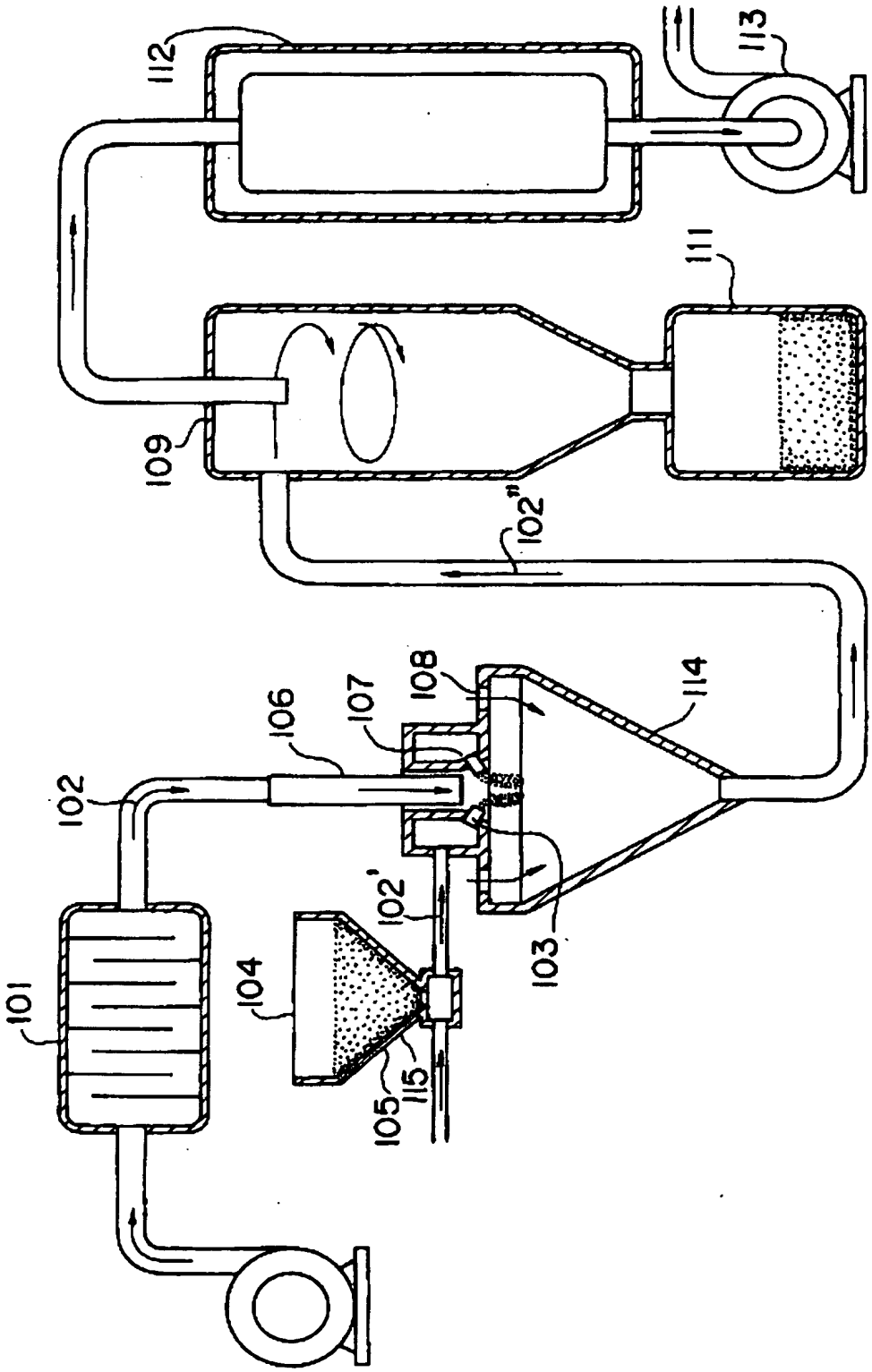
【図３】　本発明のトナーに適した定着装置の概略構成図を示す。

【符号の説明】

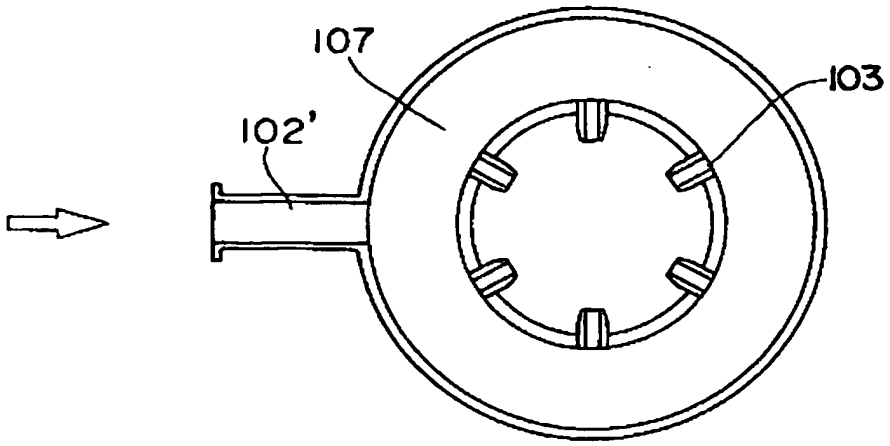
101：熱風発生装置、102、102’、102”：導入管、103：試料噴射ノズル、104：滞留した粉体、105：トナー粒子、106：熱風噴射ノズル、107：噴射室、108：冷却風導入部、109：サイクロン、111：製品タンク、112：バグフィルター、113：ブロアー、114：コニカル部、115：フィダー、11：加熱ローラ、12：加圧ローラ、13：分離爪、14：クリーニングウェブ、15：ウェブローラ、16：巻取りローラ、17：芯金、18：弾性体層、19：表層、20：ヒーター、21：芯金、22：弾性体層、23：表層、24：ニップ、25：記録シート、26：トナー像。

【書類名】　図面

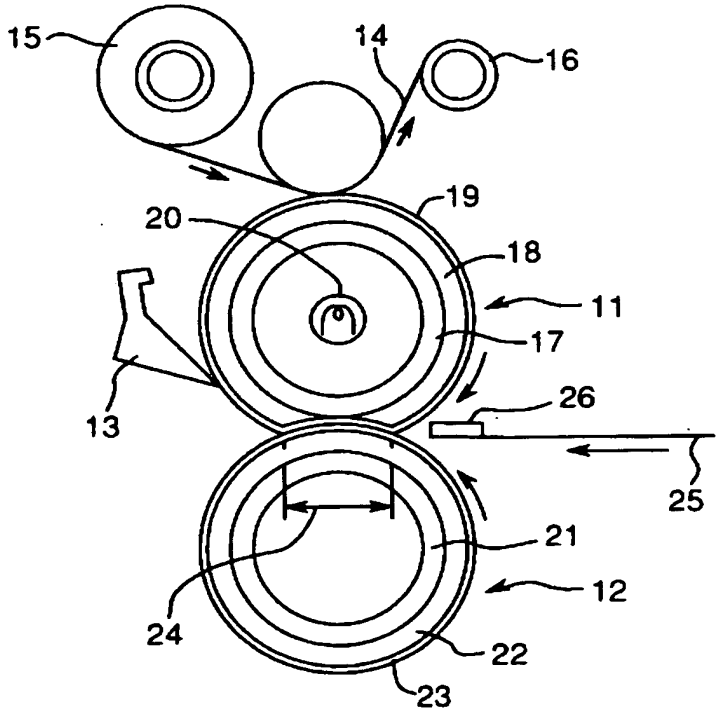
【図１】



【図２】



【図３】



【書類名】　要約書

【要約】

【課題】　オイルレス定着システムにおいても充分な定着分離性および耐オフセット性を発揮し、かつ画質性（スジ、ムラ、ブラックスポット（BS）、フィルミングおよび光沢に関する）、クリーニング性および耐熱保管性に優れたトナー組成物を提供すること。

【解決手段】　ポリエステル系樹脂からなるバインダー樹脂、ワックス、α-オレフィン－無水マレイン酸共重合体－無水マレイン酸モノエステルの共重合物、および着色剤を含有してなり、共重合物中の無水マレイン酸の含有量が5～15重量％であることを特徴とするトナー組成物。

【選択図】　なし

特願２００２－２９５９９８

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００６０７９］

１．変更年月日　　１９９０年　８月２７日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号　大阪国際ビル
氏　名　　ミノルタカメラ株式会社

２．変更年月日　　１９９４年　７月２０日
［変更理由］　　名称変更
住　所　　大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号　大阪国際ビル
氏　名　　ミノルタ株式会社